

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10212592  
PUBLICATION DATE : 11-08-98

APPLICATION DATE : 28-01-97  
APPLICATION NUMBER : 09013681

APPLICANT : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK;

INVENTOR : KOBAYASHI SHIGEO;

INT.CL. : C25D 3/56

TITLE : PLATINUM ALLOY PLATING BATH

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and stably electrodeposit the film of a platinum-molybdenum- iron-family transition metal ternary alloy high in molybdenum content by adding an iron-family metal compd. to the platinum alloy plating bath contg. a platinum compd. and molybdic acid or its salt.

SOLUTION: This platinum alloy plating bath contains a platinum compd., molybdic acid and/or a molybdate and an iron-family transition metal compd. and is effective in forming a platinum-molybdenum-iron-family transition metal alloy film. The unreduced low-grade oxide of molybdenum is reduced by the catalysis of the added iron-family transition metal to form a good platinum alloy film by electrodeposition. Platinum chloride, chloroplatinic acid, platinum hydroxide, dinitrodiamine-platinum complex salt, dinitrosulfate-platinum complex salt, etc., are preferably used as the platinum compd. The platinum concn. in the bath is controlled to 0.5-10g/l and the molybdenum concn. to 1-10g/l. Cobalt or nickel is preferable as the iron-family transition metal, and its concn. in the bath is controlled to 1-10g/l.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212592

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 25 D 3/56

識別記号

F I

C 25 D 3/56

F

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-13681

(22)出願日 平成9年(1997)1月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年8月1日  
社団法人表面技術協会発行の「表面技術 VOL. 47  
No. 8」に発表

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 津留 寿昭  
福岡県福岡市南区向野2丁目23番3-504  
号

(72)発明者 柳ヶ瀬 勉

福岡県福岡市東区香椎駅前2丁目3-21

(72)発明者 小林 繁夫

福岡県福岡市東区松崎3丁目41-20-1008

(54)【発明の名称】 白金合金メッキ浴

(57)【要約】

【目的】 モリブデン含有率が高い、白金-モリブデン  
-鉄族金属合金被覆が安定して得られる白金合金メッキ  
浴を提供する。

【構成】 白金化合物、モリブデン酸塩とニッケル化合  
物又はコバルト化合物を含有するメッキ浴。白金化合物  
としては、ジニトロジアンミン白金が好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】白金化合物、モリブデン酸及び／又はモリブデン酸塩と鉄族遷移金属化合物を含み、白金—モリブデン—鉄族遷移金属の合金皮膜を施すことに有効な白金合金メッキ浴。

【請求項2】白金化合物が、塩化白金、塩化白金酸、塩化白金酸塩、水酸化白金、水酸化白金酸塩、ジニトロジアンミン白金錯塩、ジニトロスルファト白金錯塩からなる群より選択される請求項1に記載の白金合金メッキ浴。

【請求項3】鉄族遷移金属がコバルト及び／又はニッケルである請求項1または2に記載の白金合金メッキ浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、白金—モリブデン—鉄族遷移金属の合金皮膜を形成するためのメッキ浴に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】白金—モリブデン合金は、耐蝕性かつ電気化学的特性に優れるほか触媒性能にも優れるため、他の基材金属に皮膜形成して各種電極材、センサー、装飾品や触媒として広く利用されている。この為、白金—モリブデン合金皮膜形成に用いるメッキ浴について種々提案されている。例えば、特開平3-177596号公報には白金化合物、モリブデン酸及び／又はモリブデン酸塩を含み水素イオン濃度を4以上に調整してなる白金合金メッキ浴とこのメッキ浴を用いて白金—モリブデンの合金被覆を形成する方法に関する発明が記載されている。該発明によれば、合金皮膜中のモリブデン含有率が3-40%の光沢灰黒色の皮膜が得られ、こうして得られたメッキ皮膜は、希王水への耐腐食性が優れている。しかし、このメッキ皮膜を塩素発生用アノードとして用いて電解を行うと、過電圧の上昇等で電極寿命が従来の電極と比べて短いことが確認されている。これは、このメッキ皮膜がある限られた条件以外では、モリブデンの低級酸化物を含んだメッキ皮膜を形成してしまったためと考えられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、上記の欠点を改良し、白金—モリブデンメッキ液に第3の元素としての鉄族遷移金属塩を添加することで、未還元のモリブデンの低級酸化物が鉄族金属の触媒作用により還元されて、所望の基材に白金合金皮膜を電着形成することが可能な白金合金メッキ浴を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、白金化合物、モリブデン酸及び／又はモリブデン酸塩と鉄族遷移金属化合物を含み、白金—モリブデン—鉄族遷移金属の合金皮膜を施すことに有効な白金合金メッキ浴である。水溶

液中で白金は、電気を流せば電着する性質を有する元素であるが、モリブデンは単独では電着しない性質を有する元素である。従って、白金とモリブデンを含む溶液を電解しても白金は電析するがモリブデンは電析しないことになる。メッキ浴の組成とメッキ条件を選択することにより、白金の電析とともにモリブデンも共析させることが可能である。こうした現象は、誘起共析現象として知られ、鉄、ニッケル、コバルトなどの鉄族金属とモリブデンとの電析についても適用できることが公知である。しかし白金とモリブデンと鉄族遷移金属の3元系での誘起共析現象に付いては、従来知られていないが、本発明のメッキ浴を用いた場合、上記3元系での誘起共析現象により該3元系の合金皮膜が形成できる所となる。しかも、合金皮膜が金属状態を維持しつつモリブデン対白金比率を2元系以上に高める事が可能となる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、白金—モリブデン—鉄族遷移金属合金皮膜を得るためのメッキ液組成中のモリブデン供給試薬としてはモリブデン酸及び／又はモリブデン酸塩を用いればよい。これにより、白金、モリブデン及び鉄族遷移金属の共析物が容易に得られることとなる。モリブデン酸塩としては、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムなどがあり、メッキ浴中のモリブデン濃度は、おおむね1~10g/l程度である。

【0006】次に、本発明に用いる白金供給試薬として用いられる白金化合物の一例としては、 $K_2Pt(OH)_6$ 、 $H_2PtCl_6$ 、 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 $H_2Pt(NO_2)_2SO_4$ 、 $Na_2Pt(OH)_6 \cdot 2H_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ 等が挙げられ、特にジアミノ亜硝酸白金（ジニトロジアンミン白金） $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ が好適である。メッキ浴中の白金濃度は、おおむね0.5~10g/l程度とすればよい。鉄族遷移金属としてはニッケル又はコバルトが相応しいが、鉄も使用できる。要求特性によってはニッケルとコバルトの両方を用いてよい。ニッケル及び／又はコバルトを使用した場合、これらの添加量を変えることによってモリブデン／白金比率をコントロールする事が出来る。

【0007】ニッケル化合物としては、硫酸ニッケル、ニッケル酸ナトリウム、ニッケル酸カリウム、ニッケル酸アンモニウム等を用いることが出来、メッキ浴中のニッケル濃度は、おおむね1~10g/lが適当である。電流密度を上昇させると、モリブデンとニッケルの析出割合は高くなる傾向を示し、静止浴では0.2~1.0A/dm<sup>2</sup>、攪拌浴では0.4A/dm<sup>2</sup>とすると $Pt(20)-Mo(10)-Ni(70)$ の三元系合金皮膜が得られる。また白金及び／又はニッケル供給試薬量やpHなどメッキ浴組成によるところの条件や、攪拌や温度などの析出条件などにより、三元系合金の割合が異なってくる。

【0008】また、コバルト化合物としては、硫酸コバルト、コバルト酸ナトリウム、コバルト酸カリウム、コバルト酸アンモニウムなどがあり、メッキ浴中のコバルト濃度は、おおむね1~10g/l程度である。電流密度を上昇させると、モリブデンとコバルトの析出割合は高くなる性質を示し、静止浴では0.2~1.0A/dm<sup>2</sup>、攪拌浴では0.4A/dm<sup>2</sup>とするとPt(30)-Mo(25)-Co(45)の三元系合金皮膜が得られる。また白金及び/またはコバルト供給試薬量やpHなどメッキ浴組成によるところの条件や、攪拌や温度などの析出条件などにより、三元系合金の割合が異なってくる。

【0009】メッキ液のpHはアルカリ水溶液によって11~13とする事が望ましい。pH調整の方法としては、通常のメッキ浴で行われている方法で良く、アルカリや酸、pH緩衝性を有する塩類などを適宜添加すればよい。特に、アンモニアやリン酸のように、酸やアルカリとしてもpH緩衝性を示し、また塩類としても緩衝性を有する物質を用いればよい。またメッキ電源として、通常の直流電源で良い。さらに直流電源に替えてパルス電源を用いるようにしても良いものであり、その時の動作周期(duty cycle)は10%以下であり、パルス平均電流密度は0.01~0.5mA/dm<sup>2</sup>が好ましい。

#### 【0010】

【実施例1】本実施例は、本発明による白金-モリブデン-ニッケル合金メッキ浴について示したものである。ジアミノ亜硝酸白金(Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)3gを5%アンモニア水で加熱・溶解してテトラアミノ亜硝酸白金塩とし、この溶液にモリブデン酸ナトリウム二水塩15gと硫酸ニッケル六水塩3g及び900mlの純水を加え、更に、アンモニア水(1+1)50mlを加えてpHを11.5に調整し、次いで1,000mlになるまで純水を加えて、本発明の白金-モリブデン-ニッケル合金メッキ浴(白金3g/l)を得た。このメッキ浴を用い、静止浴で、浴温度50°C、電流密度0.05~1A/dm<sup>2</sup>の条件で試験片(2cm×4cmの銅板)に白金合金メッキ皮膜を形成し

た。光沢メッキ皮膜を王水で溶解し、溶液を原子吸光分析することにより合金比率を調べた所、Pt(20)-Mo(10)-Ni(70)の合金割合になっていた。

#### 【0011】

【実施例2】実施例1において、メッキ浴の白金濃度を6g/lとしたほかは、実施例1と全く同様にしてメッキ皮膜形成を行った。実施例1と同様に光沢メッキ皮膜の合金比率を調べた所、Pt(20)-Mo(10)-Ni(70)の合金割合になっていた。

#### 【0012】

【実施例3】本実施例は、本発明による白金-モリブデン-コバルト合金メッキ浴について示したものである。実施例1において、メッキ浴の鉄族金属塩に硫酸コバルトを用い、浴のpHを12.5としたほかは、実施例1と全く同様にして白金-モリブデン-コバルト合金メッキ浴(白金2g/l)を得た。このメッキ浴を用い、浴温度50°C、電流密度0.05~1A/dm<sup>2</sup>の条件で試験片(2cm×4cmの銅板)に白金合金メッキ皮膜を形成した。実施例1と同様に光沢メッキ皮膜の合金比率を調べた所、Pt(10)-Mo(30)-Co(60)の合金割合になっていた。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明による白金合金メッキ浴は、従来知られていなかった白金-モリブデン-鉄族遷移金属の合金皮膜を形成することができる効果がある。また本発明によって得られる白金-モリブデン-鉄族遷移金属の合金皮膜は、耐蝕性を維持しつつ、膜中の白金含有量を大幅に減少できるので、低価格の電解用不溶性アノードを提供することが可能となる。さらに、従来白金モリブデン合金は硬度高く、素材からの機械加工が極めて難しく、製品を得ることは困難であったのに対し、本発明によれば、容易に白金-モリブデン含有合金皮膜の形成が可能なため、白金とモリブデンの特性を利用することができ、今後の産業の発展のうえで本発明の効果、大なるものといえる。